

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 799 984

21 N° d'enregistrement national : 99 13138

51 Int Cl⁷ : B 01 D 11/02, B 01 D 3/26

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 21.10.99.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 27.04.01 Bulletin 01/17.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : LAVIPHARM Société anonyme — FR.

72 Inventeur(s) : DESCHAMPS FRANTZ, MAJEWSKI
WIESLAW, PERRUT MICHEL et LAIMAY FRANCOIS.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : BREESE MAJEROWICZ SIMONNOT.

54 PROCÉDE DE FRACTIONNEMENT D'UNE MATIÈRE COMPOSÉE DE PLUSIEURS CONSTITUANTS A L'AIDE
D'UN SOLVANT A PRESSION SUPERCRITIQUE.

57 La présente invention concerne un procédé de frac-
tionnement d'une matière naturelle ou synthétique compo-
sée de plusieurs constituants et contenant au moins un
composant à caractère amphiphile, caractérisé en ce que
ledit fractionnement est réalisé à l'aide d'un solvant à pres-
sion supercritique à partir d'une dispersion de ladite matière
au sein d'un liquide insoluble ou très faiblement soluble
dans le solvant à pression supercritique. Avantageusement
le procédé de l'invention est mis en oeuvre sur un mélange
de lipides comme par exemple une huile extraite de céréale.

FR 2 799 984 - A1



PROCEDE DE FRACTIONNEMENT D'UNE MATIERE COMPOSEE
DE PLUSIEURS CONSTITUANTS A L'AIDE D'UN SOLVANT A PRESSION
SUPERCRITIQUE

5 La présente invention concerne un procédé de
fractionnement d'une matière première composée de plusieurs
constituants à l'aide d'un solvant à pression supercritique.
On entend par solvant à pression supercritique selon
10 l'invention, un solvant en état supercritique ou un liquide
subcritique. Plus particulièrement l'invention se rapporte à
un procédé de fractionnement d'un mélange de lipides afin
d'obtenir des fractions riches en certains lipides polaires
appartenant aux classes des sphingolipides dont les
céramides, des glycolipides et des phospholipides.

15 Un solvant en état supercritique est caractérisé
soit par une pression et une température respectivement
supérieures à la pression et à la température critiques dans
le cas d'un corps pur, soit par un point représentatif
20 (pression, température) situé au-delà de l'enveloppe des
points critiques représentés sur un diagramme (pression,
température) dans le cas d'un mélange. On sait qu'un solvant
en état supercritique présente, pour de très nombreuses
substances, un pouvoir solvant élevé sans commune mesure
25 avec celui observé dans ce même solvant à l'état de gaz
comprimé. Il en est de même des liquides dits
"subcritiques". Des liquides subcritiques sont dans un état
caractérisé soit par une pression supérieure à la pression
critique et par une température inférieure à la température
30 critique dans le cas d'un corps pur, soit par une pression
supérieure aux pressions critiques et une température
inférieure aux températures critiques des composants dans le
cas d'un mélange (Michel PERRUT, les Techniques de
l'Ingénieur, Extraction par fluide supercritique, J 2, 770,
35 1 à 12, 1999). Les variations importantes et modulables du
pouvoir solvant de ces fluides sont d'ailleurs utilisées
dans de nombreux procédés d'extraction (solide/fluide), de
fractionnement (liquide/fluide), de chromatographie
analytique ou préparative, de traitement des matériaux

(céramiques, polymères, etc...). Des réactions chimiques ou biochimiques sont également réalisées dans de tels solvants. Il est à noter que les propriétés physico-chimiques du dioxyde de carbone ainsi que ses coordonnées critiques (pression critique : 7,4 MPa et température critique : 31°C) en font le solvant préféré dans de nombreuses applications, surtout qu'il ne présente pas de toxicité et est disponible à très bas prix en très grande quantité. Solvant non polaire, le dioxyde de carbone, porté à pression supercritique est parfois additionné d'un co-solvant consistant en un solvant organique polaire qui va modifier le pouvoir solvant de façon notable surtout vis-à-vis de molécules présentant une certaine polarité, l'éthanol étant souvent utilisé à cette fin.

Il faut rappeler que les corps sont généralement connus sous trois états : solide, liquide et gazeux. On passe de l'un à l'autre en faisant varier la température et/ou la pression. Or il existe un point au-delà duquel on peut passer de l'état liquide à l'état gaz ou vapeur sans passer par une ébullition ou à l'inverse par une condensation, mais de façon continue, ce point est appelé le point critique.

L'un des avantages principaux des procédés mettant en œuvre les solvants à pression supercritique réside dans la facilité de réaliser la séparation entre le solvant (le fluide) et les extraits et solutés, ainsi qu'il a été décrit dans de nombreuses publications, comme par exemple dans le brevet français publié sous le No. 2 584 618. Les propriétés intéressantes de ces fluides sont d'ailleurs utilisées depuis longtemps en extraction solide-fluide et fractionnement liquide-fluide, ainsi qu'il est décrit dans l'article cité ci-dessus.

Le procédé de l'invention est tout particulièrement adapté au fractionnement de matière première naturelle ou synthétique composée de plusieurs constituants, et contenant au moins un composant à caractère amphiphile, dont on souhaite extraire un ou plusieurs constituants sous forme purifiée. Ce but est atteint grâce à

un procédé de fractionnement d'une matière première naturelle ou synthétique composée de plusieurs constituants et contenant au moins un composant à caractère amphiphile, caractérisé en ce que ledit fractionnement est réalisée à l'aide d'un solvant à pression supercritique à partir d'une dispersion de ladite matière première au sein d'un liquide insoluble ou très faiblement soluble dans le solvant à pression supercritique.

Des matières premières préférées auxquelles le procédé de l'invention est tout particulièrement adapté sont celles dont l'un au moins des constituants est, à l'état purifié, semi-liquide, pâteux ou même solide, et dont le caractère visqueux empêche de les traiter en colonne.

Le composant amphiphile peut être ajouté à la matière première de départ à fractionner ou être l'un des constituants de celle-ci comme dans le cas d'une matière première constitué d'un mélange de lipides.

On entend par dispersion tant une émulsion qu'une suspension de la matière au sein d'un liquide insoluble ou très faiblement soluble dans le solvant à pression supercritique.

Le procédé de l'invention est donc particulièrement avantageux pour fractionner, extraire ou isoler un ou plusieurs constituants de la matière première de départ. Il consiste plus particulièrement à effectuer les étapes suivantes :

a) on prépare une dispersion à base de ladite matière première au sein d'un liquide insoluble ou très faiblement soluble dans le solvant à pression supercritique.

b) on soumet ladite dispersion à une extraction à l'aide d'un solvant à pression supercritique,

c) on recueille après ladite extraction deux fractions dont l'une est enrichie en l'un au moins d'un des constituants de la matière première,

d) éventuellement, on répète l'extraction sur l'une au moins des fractions recueillies à l'extraction précédente un nombre de fois suffisant pour obtenir l'un des constituants de la matière première sensiblement purifié dans une fraction.

Après la première extraction du procédé de l'invention, on recueille un raffinat et un extrait et l'on préfère notamment dans le cas d'une matière première constituée d'un mélange de lipide, effectuer les extractions suivantes sur le raffinat obtenu à l'extraction précédente.

Le procédé de l'invention s'intéresse plus particulièrement au fractionnement de lipides d'origine naturelle en vue d'obtenir à l'état purifié différents composés polaires ou neutres.

Les lipides polaires sont connus pour présenter des propriétés physicochimiques particulièrement bien adaptées pour la préparation de dispersion dans l'eau, dans un solvant organique ou dans un mélange d'eau et de phase(s) organique(s), entrant dans la composition de produits cosmétiques, dermatologiques ou pharmaceutiques. En effet, ces lipides polaires sont des tensio-actifs remarquables pour stabiliser des interfaces eau-huile, et ils entrent en jeu dans la constitution des membranes des cellules vivantes. A ce jour, il est extrêmement difficile d'obtenir la plupart des lipides polaires à l'état pur à une échelle permettant des applications industrielles. Ainsi, à quelques exceptions près, ces produits ne sont disponibles que comme réactifs de laboratoire à des prix élevés. Par contre, des mélanges riches en lipides polaires sont disponibles à très grande échelle, telles les lécithines largement employées dans l'industrie alimentaire et en diététique. Il apparaît donc intéressant de fractionner ces mélanges en vue d'obtenir certains de leurs composants à l'état purifié en vue de les utiliser dans des applications à haute valeur ajoutée car leurs propriétés premières exceptionnelles comme leur sécurité notamment virale, du fait de leur origine végétale, sont difficiles à trouver dans d'autres classes de produits même synthétiques.

Les lipides neutres sont aussi utiles dans le domaine cosmétique, mais également, comme les lipides polaires, dans le domaine agro-alimentaire. Ainsi, le procédé de l'invention est tout particulièrement intéressant

pour le dégomme des huiles alimentaires qui vise à éliminer les lipides polaires de l'huile. En effet, les lipides polaires sont susceptibles de limiter les propriétés organoleptiques et techniques de ces huiles.

5 En conséquence, le procédé de l'invention concerne plus particulièrement une matière première comprenant principalement un mélange de lipides, comme notamment une huile extraite de céréale par exemple de blé, de gluten de blé, d'orge, d'avoine, de millet, de riz, etc....

10 Tout particulièrement, le procédé de l'invention consiste à fractionner le mélange de lipides en fonction de la polarité des constituants. Ainsi, le procédé de l'invention permet d'obtenir, à l'issue d'une ou plusieurs extractions, une ou plusieurs fractions très riches en
15 certains lipides polaires appartenant aux différentes classes suivantes : les sphingolipides, dont les céramides et les cérébrosides, les glycolipides, dont les monogalactosyldiglycérides et les digalactosyldiglycérides, les phospholipides et parmi ceux-ci notamment les
20 phosphatidyl-cholines, les phosphatidyl-éthanolamines, les phospholipides acides, et leurs dérivés.

Avantageusement, la dispersion est réalisée dans de l'eau ou dans une solution aqueuse de solvants organiques solubles dans l'eau, tels les alcools et de préférence
25 l'éthanol, les cétones et de préférence l'acétone, les esters et de préférence l'acétate d'éthyle.

Selon un mode de mise en œuvre préféré du procédé de l'invention, on utilise comme solvant à pression
30 supercritique pour l'une au moins des extractions, le dioxyde de carbone pur ou en mélange avec différents co-solvants choisis parmi les hydrocarbures légers comprenant entre 2 et 8 atomes de carbone, les alcools et de préférence l'éthanol, les cétones et de préférence l'acétone, les
35 esters et de préférence l'acétate d'éthyle, les hydrocarbures halogénés et de préférence les hydrocarbures fluorés. Avantageusement, l'une au moins des extractions est alors réalisée avec du dioxyde de carbone pur ou en mélange avec un ou plusieurs des co-solvants cités ci-dessus, à une

pression comprise entre 7,4 et 50 Mpa et de préférence entre 10 et 40 MPa et à une température comprise entre 0 et 80°C.

Selon un autre mode de mise en œuvre préféré du procédé de l'invention, on utilise comme solvant à pression supercritique pour l'une au moins des extractions, un hydrocarbure ayant entre 2 et 5 atomes de carbone, et de préférence 3 ou 4 atomes de carbone. En effet, dans le cas du fractionnement d'un mélange de lipides, ce second type de solvant s'avère particulièrement performant dans la première phase de séparation des lipides neutres et des lipides polaires. En conséquence, la première extraction de l'étape (b) est alors avantageusement réalisée avec un hydrocarbure ayant entre 2 et 5 atomes de carbone, et favorablement 3 ou 4 atomes de carbone, à une pression comprise entre 4,2 et 20 MPa, et plus favorablement entre 5 et 15 MPa et à une température comprise entre 0 et 80°C.

Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre en utilisant un système de fractionnement en discontinu par charges successives ou en continu sur colonne et dans ce dernier cas avantageusement sur une colonne fonctionnant à contre-courant. Un procédé de fractionnement sur colonne fonctionnant à contre-courant est aussi appelé dans l'art antérieur "fractionnement fluide-liquide ou liquide-liquide à contre-courant". La mise en œuvre et les applications du fractionnement à contre-courant sont largement décrites dans l'art antérieur (G. BRUNNER "Gas Extraction" chapitre 8, paru en 1994, Ed. Springer, ISBN 0-387-91477-3), notamment dans le cas des lipides (Supercritical Fluid technology in Oil and Lipid Chemistry, 1996, édité par J.W. KING et G.R. LIST, ISBN 0-935315-71-3). Il est utile de rappeler que les lipides, solubles dans les solvants organiques et insolubles dans les solvants aqueux, présentent des solubilités différentes dans les solvants à pression supercritique selon la polarité des molécules concernées et la nature des solvants mis en œuvre. Ainsi, le dioxyde de carbone pur est utilisé comme solvant des triglycérides et permet d'extraire les huiles de différentes sources naturelles comme les graines oléagineuses (brevets Britanniques No. 1 356 749 et

No. 1,356,750 ; brevet US 3 939 281). Il est également connu que ce solvant n'extraie pas les lipides polaires comme les lécithines présents dans ces mêmes graines. Cette sélectivité est d'ailleurs utilisée lors de l'extraction des lipides du jaune d'œuf au sein duquel il est préférable de ne pas extraire les phospholipides dont les propriétés tensio-actives contribuent favorablement à la qualité organoleptique des aliments incorporant ce jaune d'œuf délipidé, en pâtisserie en particulier. Il est également connu qu'on peut obtenir une lécithine totalement débarrassée de lipides neutres à partir d'huiles d'origine végétale extraites par la méthode classique à l'hexane. Néanmoins, les opérations de fractionnement de lipides à l'aide de solvants à pression supercritique se heurtent souvent à de sérieuses difficultés de mise en œuvre car les phases initiales ou résultantes sont souvent très pâteuses, ce qui rend le contact avec le fluide solvant difficile voire impossible à réaliser. Certains dispositifs ont été décrits pour traiter ce problème, comme par exemple un système d'extracteur à jet proposé par Eggers E. et Wagner H., ("Proceedings of the Third International Symposium on Supercritical Fluids", ISBN 2-905267-23-8, 1994, Tome 2, p.125-130) pour déshuiler une lécithine de soja. Toutefois, il apparaît que ce système correspond à un étage théorique et ne peut valablement être mis en œuvre que pour réaliser des séparations pour lesquelles le facteur de séparation est élevé. Par contre, on ne peut réaliser ainsi un fractionnement de composés très voisins requérant un nombre élevé de plateaux théoriques généralement mis en œuvre sur des colonnes multiétagées à plateaux perforés ou garnissage fonctionnant à contre-courant, équipements non utilisables avec des produits de très haute viscosité, comme certains mélanges de lipides, ou susceptibles de cristalliser ou de se solidifier en entraînant le bouchage des colonnes.

Dans le cas du fractionnement d'un mélange de lipides, on préfère donc tout particulièrement réaliser l'extraction à l'aide d'un solvant à pression supercritique sur une colonne fonctionnant à contre-courant avec reflux d'extract de façon à ce que la fraction obtenue en tête de

colonne après séparation du solvant, appelée généralement extrait, soit considérablement enrichie en lipides les moins polaires par rapport à la matière première de départ. La fraction recueillie en pied de colonne, appelée généralement raffinat, se présente sous la forme d'une dispersion dans un liquide et est considérablement enrichie en lipides les plus polaires. Le seuil de coupure de cet enrichissement est déterminé par les conditions opératoires. Par exemple, un premier traitement d'un mélange de lipides neutres et polaires selon ce mode de mise en œuvre permet d'obtenir en tête de colonne un extrait considérablement enrichi en lipides neutres et un raffinat considérablement enrichi en lipides polaires. Cette première étape est couramment nommée déshuilage. Dans le cas de raffinage de lécithines brutes, elle permet d'accéder à un raffinat qui se présente sous la forme d'une dispersion de lipides polaires. Ce premier raffinat peut directement être traité selon le même procédé avec des conditions opératoires qui définissent un seuil de fractionnement plus élevé en termes de polarité. Ainsi, le traitement de ce premier raffinat selon les étapes (b) et (c) du procédé objet de la présente invention permet d'obtenir un extrait enrichi en lipides polaires les moins polaires et un nouveau raffinat enrichi en lipides polaires les plus polaires. Ce deuxième raffinat se présente sous la forme d'une dispersion de lipides polaires et peut être à son tour traité selon les étapes (b) et (c) du procédé de l'invention avec de nouvelles conditions opératoires définissant un seuil de coupure supérieur à celui du traitement précédent en terme de polarité.

Cet enchaînement de traitement consistant à répéter les étapes (b) et (c) peut s'effectuer directement sur chaque nouveau raffinat de façon à aboutir à un fractionnement fin de la matière première.

Un exemple d'un tel procédé selon l'invention consiste à réaliser les étapes (b) et (c) sur une colonne fonctionnant à contre-courant avec reflux d'extrait, avec un solvant à pression supercritique constitué de dioxyde de carbone en mélange avec de l'éthanol à une concentration comprise entre 1 et 5% masse, porté à une pression comprise

entre 7,4 et 50 MPa, et de préférence entre 15 et 30 MPa, à une température comprise entre 32 et 80°C, de façon à ce que le fractionnement d'une charge ne contenant plus de lipides neutres conduise à une fraction obtenue en tête de colonne après séparation du solvant, qui est très enrichie en sphingolipides, dont les céramides et les cérébrosides, et en monogalactosyl diglycérides par rapport à la charge. Puis on réalise à nouveau les étapes (b) et (c) sur une colonne fonctionnant à contre-courant avec reflux d'extrait, avec un solvant à pression supercritique constitué de dioxyde de carbone en mélange avec de l'éthanol à une concentration comprise entre 3 et 8% masse, à une pression comprise entre 7,4 et 50 MPa, et de préférence entre 12 et 30 MPa, à une température comprise entre 32 et 80°C, de façon à ce que le fractionnement d'une charge constitué par le raffinat obtenu précédemment conduise à une fraction obtenue en tête de colonne après séparation du solvant, qui est très enrichie en digalactosyldiglycérides par rapport à la charge.

Une autre méthode de fractionnement des lipides a été récemment décrite dans le brevet américain US No. 5 759 549, consistant à adsorber le mélange à fractionner sur un solide poreux d'où les différents composants sont extraits successivement par un solvant à pression supercritique dont le pouvoir solvant et la polarité sont successivement augmentés. Ce procédé, dont le concept a été utilisé depuis plusieurs années par plusieurs auteurs, est connu sous le nom d'"extrographie", désignant la combinaison d'extraction et de chromatographie. Ce procédé peut être opéré avec une haute sélectivité, par combinaison de la sélectivité du solide adsorbant et de celle du solvant à pression supercritique, mais requiert des moyens complexes et ne peut être mis en œuvre qu'en mode discontinu par charges successives, ce qui induit des frais opératoires très élevés.

Un autre mode de mise en œuvre du procédé de l'invention sur un mélange de lipide consiste donc à réaliser le fractionnement en discontinu dans un contacteur

constitué d'un récipient sous pression éventuellement doté d'un garnissage destiné à améliorer la qualité du contact entre les deux phases du mélange à fractionner mis initialement en émulsion à l'étape (a), avec un solvant à pression supercritique dont le pouvoir solvant va être modifié en plusieurs étapes successives de manière à extraire successivement les différentes familles de lipides par ordre croissant de polarité. Cette opération est rendue possible par le fait que les lipides non encore extraits ne précipitent pas sous une forme de pâte qui serait observée si on traitait le mélange initial comme tel, mais restent en dispersion dans une phase liquide au sein de laquelle on peut faire percoler le fluide solvant dans de bonnes conditions pour le transfert de matière entre phases. De plus, à la fin de l'opération, on peut vidanger le contacteur sans problème puisque le raffinat se présente sous forme d'une phase liquide de faible viscosité.

Dans une forme de mise en œuvre particulièrement avantageuse, le procédé de fractionnement est réalisé en continu. Le procédé de l'invention en continu, appliqué sur un mélange de lipides, comprend les étapes suivantes :

- on prépare une émulsion à base du mélange de lipides à fractionner dans de l'eau;

- on traite l'émulsion sur une colonne fonctionnant à contre-courant avec reflux d'extract, opérée avec du dioxyde de carbone pur ou additionné d'un co-solvant à pression supercritique dans des conditions de pression et de température telles que la fraction obtenue en tête de colonne après séparation du solvant, appelée généralement extract, est considérablement enrichie en lipides neutres, tels les triglycérides et les stérols, et appauvrie en composés polaires qui sont quasiment en totalité récupérés en pied de colonne dans la fraction appelée raffinat se présentant comme une dispersion dans l'eau, ou un mélange eau-cosolvant;

- le raffinat est fractionné sur une colonne fonctionnant à contre-courant avec reflux d'extract, opérée avec du dioxyde de carbone, additionné d'un co-solvant

polaire, à pression supercritique comme solvant dans des conditions de pression et de température telles que la fraction obtenue en tête de colonne après séparation du solvant, est considérablement enrichie en composés les moins polaires, tels les sphingolipides, dont les céramides, et les monogalactosyldiglycérides (MGDG), et appauvrie en composés les plus polaires, tels les glycosphingolipides et les digalactosyldiglycérides (DGDG) et les phospholipides, qui sont tous récupérés en pied de colonne sous forme d'une dispersion dans une solution aqueuse du co-solvant polaire utilisé;

- le raffinat, obtenu lors de l'étape précédente, est fractionné sur une colonne fonctionnant à contre-courant avec reflux d'extract, opérée avec du dioxyde de carbone, additionné d'un co-solvant polaire, choisi avantageusement identique à celui utilisé dans l'étape précédente, à pression supercritique comme solvant dans des conditions de pression et de température telles que la fraction obtenue en tête de colonne après séparation du solvant, est considérablement enrichie en composés moyennement polaires, tels les digalactosyldiglycérides (DGDG), et appauvrie en composés les plus polaires, tels les phospholipides, qui sont tous récupérés en pied de colonne sous forme d'une dispersion dans une solution aqueuse du co-solvant polaire utilisé;

- on répète plusieurs fois le fractionnement du raffinat obtenu à l'étape précédente sur le même type d'équipement mais en accroissant à chaque fois la polarité du fluide solvant en faisant varier sa pression, sa température et teneur en co-solvant, de façon à séparer successivement chacune des familles de phospholipides et de leurs dérivés, parmi lesquels on peut citer : phosphatidyl-éthanolamine, phosphatidyl-choline, phospholipides acides.

L'invention se rapporte donc aussi à un procédé de purification des lipide polaires à partir d'une matière naturelle ou synthétique constituée principalement d'un mélange de lipides, caractérisée en ce que l'on fractionne ladite matière par un procédé décrit précédemment.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront des exemples qui suivent donnés à titre illustratif et dans lesquels il sera fait références aux dessins en annexe dans lesquels :

- 5 - la figure 1 représente un contacteur pour la mise en œuvre du procédé de fractionnement selon l'invention.
- la figure 2 représente une colonne pour la mise en œuvre du procédé de fractionnement selon l'invention.
- 10

Exemple 1 : Matériels.

1) Huiles.

15 Les mélanges de lipides utilisés sont des huiles extraites du gluten de blé par les méthodes conventionnelles, dont les compositions massiques obtenues par chromatographie en phase liquide, sont les suivantes :

HUILE 1

20 Triglycérides : 38 %
 Stérols : 4 %
 Sphingolipides : 8,5 %
 Monogalactosyldiglycérides (MGDG) : 10,2 %
 Digalactosyldiglycérides (DGDG) : 25,5 %
25 Phospholipides : 13,8 %
 Dont : Phosphatidyl-éthanolamine : 5,1 %
 Phosphatidyl-choline : 5,4 %

HUILE 2

30 Lipides neutres : 49 %
 Sphingolipides : 9 %
 MGDG : 12 %
 DGDG : 30 %

35 L'huile est mise en émulsion dans un mélange d'eau et d'éthanol par agitation mécanique, avec une composition massique de : 84 % d'eau, 10 % d'huile et 6 % d'éthanol.

2) Équipement.

Deux appareils ont été utilisés : un contacteur fonctionnant en mode discontinu et une colonne fonctionnant en mode continu. L'équipement présenté sur la figure 1 est constitué principalement en un contacteur (1) cylindrique d'un volume de 0,5 litre rempli d'éléments de garnissage (2) de type Intalox de 10 mm de dimension nominale, qui peut être balayé par un solvant à pression supercritique dans une gamme de températures comprises entre 20 et 80°C et jusqu'à une pression de 30 Mpa. Le solvant est ensuite détendu dans une vanne (3) et l'extraît séparé dans des séparateurs (4, 5, 6) tels que ceux décrits dans le brevet français No. 2 584 618.

L'équipement représenté sur la figure 2 est constitué principalement d'une colonne de fractionnement (1) d'un diamètre de 58 mm et d'une hauteur de 4 m remplie d'un garnissage de type Intalox de 10 mm en acier inoxydable, dotée d'une double-enveloppe divisée en quatre tronçons superposés permettant la circulation de fluides caloporteurs à des températures différentes afin de réaliser un gradient de température qui va induire un reflux interne d'extraît, comme il est connu dans l'art antérieur. Le fluide solvant est constitué de dioxyde de carbone qui est comprimé à l'état liquide par une pompe (2) volumétrique à membrane à débit réglable entre 10 et 60 kg/h auquel on peut ajouter un co-solvant liquide, par exemple constitué de butane approvisionné dans un réservoir du commerce, grâce à une autre pompe (3) de même type dont le débit peut être ajusté entre 2 et 10 kg/h. Le solvant ainsi comprimé à la pression souhaitée est réchauffé dans un échangeur de chaleur (4) constitué d'un double tube dont le tube extérieur est balayé par de l'eau chaude à température adéquate. La charge à traiter, préalablement portée à une température suffisante pour permettre son pompage, est injectée entre deux étages de la colonne via une pompe (5) volumétrique à membrane dont le débit peut être réglé entre 2 et 10 kg/h. Il est également possible d'injecter directement le co-solvant liquide dans la colonne, favorablement entre le premier et le second étage. Le raffinat sort en pied de colonne, et est décomprimé jusqu'à la pression atmosphérique via un

5 système de sas constitué de deux récipients (6, 7) successifs au sein desquels a lieu la détente à des pressions inférieures à celle régnant dans la colonne (1), permettant le dégazage du liquide et le recyclage partiel du solvant vaporisé depuis le récipient (6). Le solvant chargé en extrait sort en tête de colonne, et est décomprimé via une vanne (8) de type déverseur, la baisse de pression entraînant la démixion du mélange qui est admis dans un ensemble de séparateurs (9, 10, 11) constitués, selon le système décrit dans le brevet français FR 2 584 618, déjà cité, de chambres cycloniques permettant la séparation totale de la phase liquide et de la phase gazeuse avec apport de chaleur via les parois des séparateurs dont la double-enveloppe est parcourue par de l'eau chaude, ce qui permet d'apporter l'enthalpie requise pour assurer la vaporisation du solvant ; la phase liquide est soutirée à pression atmosphérique via un système de sas (12, 13, 14) fonctionnant selon le système décrit dans le brevet français FR 2 584 618, déjà cité. Le solvant ainsi débarrassé de l'extrait et d'une partie du co-solvant est liquéfié dans un condenseur (15) double-tube dont le tube extérieur est parcouru par un mélange eau-éthylène glycol refroidi vers 0°C, et stocké à l'état liquide vers 5°C dans un réservoir (16) dont le niveau est maintenu stable par appoint de dioxyde de carbone depuis une citerne extérieure.

3) Analyse CLHP des lipides polaires.

- Phase stationnaire silice non greffée, Nucleosil 100-5, 2 cartouches de 125x2 mm couplées, précédées d'une précolonne remplie avec le même support (8x3mm) (Macherey-Nagel, Hoechst, Düren, Allemagne).
- Four à colonne, température de 30°C.
- Pompe à gradient quaternaire P1000XR, avec dégazeur à membrane sous pression partielle (Thermo Separation Products, San Jose, Californie, USA).
- Autoinjecteur Kontron autosampler 360 équipé d'un boucle d'injection de 5µl (Kontron Instruments, Milan, Italie).

- Détecteur évaporatif à diffusion de la lumière Cunow DDL 11 (Eurosep, Cergy, France), température du tube évaporateur de 35°C et pression d'azote de 1 bar.

5 Après évaporation des solvants et dilution dans un mélange chloroforme/méthanol, 1/1 v/v, les extraits sont analysés avec le gradient suivant, à un débit de 0,4 ml/min. comme indiqué dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

Temps (min)	Chloroforme	Chloroforme/Méthanol 60/40	Chloroforme/Méthanol/Eau 60/34/6
0	100	0	0
1	100	0	0
11	0	100	0
27	0	0	100
31	0	0	100
32	0	100	0
35	0	100	0
36	100	0	0
50	100	0	0

10

Exemples 2 : Traitement de l'huile sur un contacteur en mode discontinu.

1) Extraction des lipides neutres de l'huile 1.

15

L'huile 1 est dispersée sous forme d'émulsion dans un mélange eau/éthanol avec les proportions eau/huile/éthanol 84/10/6.

50g de cette émulsion sont introduits dans le contacteur.

20

L'extraction est conduite avec un solvant constitué de dioxyde de carbone additionné de 10 % d'heptane, à une pression de 250 bar et une température de 60°C.

25

Les séparateurs sont maintenus à une pression de 50 bar et une température de 50°C.

Le débit de solvant est de 2 kg/h. Après une durée d'extraction de deux heures, un extrait dans l'heptane est récupéré. Après évaporation du solvant, 2 g de lipides neutres sont récupérés.

Le contacteur contient alors un système dispersé de lipides polaires contenant 2,9 g de lipides polaires avec la composition lipidique suivante :

- Sphingolipides : 14,5 % dont 2 % de céramides et 12,5% de glycosphingolipides)
- MGDG : 18,5 %
- DGDG : 45 %
- Phospholipides : 22 %

Cette suspension stable est parfaitement soutirable en l'état du contacteur. Des extractions successives peuvent être effectués directement sur cette émulsion de lipides polaires sans reprise de la charge.

2) Extraction des lipides neutres de l'huile 2.

L'huile 2 est dispersée sous forme d'émulsion dans un mélange eau/éthanol avec les proportions eau/huile/éthanol 84/10/6.

50g de cette émulsion sont introduits dans le contacteur.

L'extraction est conduite avec un solvant constitué de dioxyde de carbone additionné de 10% d'heptane, à une pression de 250 bar et une température de 60°C.

Les séparateurs sont maintenus à une pression de 50 bar et une température de 50°C.

Le débit de solvant est de 2 kg/h. Après une durée d'extraction de deux heures, un extrait dans l'heptane est récupéré. Après évaporation du solvant, 2,3 g de lipides neutres sont récupérés

Le contacteur contient alors un système dispersé de lipides polaires dans un mélange eau/éthanol contenant 2,5 g de lipides polaires avec la composition suivante :

- Sphingolipides : 17,5 % dont 2,5 % de céramides et 15 % de glycosphingolipides
- MGDG : 23,5 %
- DGDG : 59 %

Cette suspension stable est parfaitement soutirable en l'état du contacteur. Des extractions successives peuvent être effectués directement sur cette émulsion de lipides polaires sans reprise de la charge.

3) Obtention d'une coupe riche en sphingolipides et MGDG.

5 Successivement à la manipulation décrite ci-dessus en (1), la dispersion déshuilée est soumise à une extraction conduite avec du dioxyde de carbone additionné de 5 % d'éthanol, à une pression de 250 bar et une température de 60°C.

10 Les séparateurs sont maintenus à une pression de 50 bar et une température de 50°C.

Le débit de solvant est de 2 kg/h. Après une durée d'extraction de trois heures, un extrait dans l'éthanol est récupéré. Après évaporation du solvant, 0,6 g de lipides polaires sont récupérés avec la composition suivante :

Sphingolipides (céramides) : 12 %

Monogalactosyldiglycérides : 88 %

20 Le contacteur contient alors une suspension stable dans un mélange eau/éthanol contenant 2,2 g de lipides polaires avec la composition suivante :

Sphingolipides (glycosphingolipides) : 16 %

DGDG : 57 %

Phospholipides : 27%

25 4) Obtention d'une coupe riche en glycolipides.

La dispersion raffinat obtenue ci-dessus en (3) est soumise à une extraction conduite avec du dioxyde de carbone additionné de 12% d'éthanol, à une pression de 250 bar et une température de 60°C.

30 Les séparateurs sont maintenus à une pression de 50 bar et une température de 50°C.

Le débit de solvant est de 2 kg/h. Après une durée d'extraction de trois heures, un extrait dans l'éthanol est récupéré. Après évaporation du solvant, 1,6 g de lipides polaires sont récupérés avec la composition suivante :

Sphingolipides (glycosphingolipides) : 22 %

DGDG : 78 %

Le contacteur contient alors une système dispersé stable de lipides polaires dans un mélange eau/éthanol contenant 0,6 g de lipides polaires avec une teneur en phospholipides supérieure à 98%.

5

5) Obtention d'une coupe riche en DGDG.

Successivement à la manipulation décrite en (2) ci-dessus, la dispersion raffinat déshuillée est soumise à une extraction conduite avec du dioxyde de carbone additionné de 8% d'éthanol, à une pression de 250 bar et une température de 60°C.

10

Les séparateurs sont maintenus à une pression de 50 bar et une température de 50°C.

15

Le débit de solvant est de 2 kg/h. Après une durée d'extraction de trois heures, un extrait dans l'éthanol est récupéré. Après évaporation du solvant, 1g de lipides polaires sont récupérés avec la composition suivante

Sphingolipides : 43 %

Monogalactosyldiglycérides : 51 %

20

Le contacteur contient alors une dispersion de lipides polaires dans un mélange eau/éthanol contenant 1,5 g de lipides polaires avec une teneur en DGDG supérieure à 95 %.

25

Exemple 3 : Traitement de l'huile par étapes successives sur une seule colonne en mode continu.

30

L'huile, préalablement mise en émulsion comme il a été indiqué ci-dessus, est traitée en plusieurs étapes dans des conditions où la polarité du fluide solvant à pression supercritique est successivement augmentée, ainsi qu'il a été décrit ci-dessus.

35

1) Extraction des lipides neutres.

L'huile 1 est mise en émulsion dans un mélange eau/éthanol avec les proportions eau/huile/éthanol 84/10/6.

Cette émulsion est injectée dans la colonne entre le troisième étage et l'étage supérieur à un débit de

1,2 kg/h. Un arrosage est effectuée en tête de colonne à l'aide d'eau et à un débit de 1,5 kg/h.

5 L'extraction est conduite avec un solvant constitué de dioxyde de carbone additionné de 9,7 % d'éthanol à 200 bar et 60°C, injecté en pied de colonne à un débit de 28,4 kg/h.

Une période d'équilibre de deux heures est respectée.

10 En tête de colonne est récupéré un extrait lipidique d'une teneur en lipides neutres supérieure à 99 %.

Le raffinat est récupéré en pied de colonne sous forme d'une dispersion de lipides polaires dans un mélange eau/éthanol, avec la composition lipidique suivante :

15 - Absence de lipides neutres (triglycérides et stérols)

- Sphingolipides : 14,5 % dont 2 % de céramides, 12,5 % de glycosphingolipides

- MGDG : 18,5 %

- DGDG : 45 %

20 - Phospholipides : 22 %

2) Extraction des lipides neutres.

L'huile 1 est mise en émulsion dans un mélange eau/éthanol avec les proportions eau/huile/éthanol 84/10/6.

25 Cette émulsion est injectée en tête de colonne à un débit de 2 kg/h..

30 L'extraction est conduite à 200 bar et 60°C avec un solvant constitué de dioxyde de carbone injecté en pied de colonne à un débit de 23 kg/h et d'éthanol injecté entre le premier et le deuxième étage de la colonne à un débit de 2,4kg/h.

Une période d'équilibre de deux heures est respectée.

35 En tête de colonne est récupéré un extrait lipidique d'une teneur en lipides neutres supérieure à 99 % après évaporation du solvant.

Le raffinat est récupéré en pied de colonne sous forme d'un système dispersé, avec la composition lipidique suivante :

- Absence de lipides neutres (triglycérides et stérols)

- Sphingolipides : 14,5 % dont 2 % de céramides et 12,5% de glycosphingolipides

5

- MGDG : 1,5 %

- DGDG : 45 %

- Phospholipides : 22 %

3) Extraction des lipides neutres.

10

L'huile 2 est mise en émulsion dans un mélange eau/éthanol avec les proportions eau/huile/éthanol 84/10/6.

Cette émulsion est injectée en tête de colonne à un débit de 2 kg/h.

15

L'extraction est conduite à 200 bar et 60°C avec un solvant constitué de dioxyde de carbone injecté en pied de colonne à un débit de 25 kg/h et d'éthanol injecté entre le premier et le deuxième étage de la colonne à un débit de 2,1 kg/h.

20

Une période d'équilibre de deux heures est respectée.

En tête de colonne est récupéré un extrait lipidique d'une teneur en lipides neutres supérieure à 99 %.

25

Le raffinat est récupéré en pied de colonne sous forme d'un système dispersé de lipides polaires dans un mélange eau/éthanol, avec la composition lipidique suivante :

- Absence de lipides neutres (triglycérides et stérols)

30

- Sphingolipides : 17,5 % dont 2,5 % de céramides, 15% de glycosphingolipides

- MGDG : 23,5 %

- DGDG : 59 %

35

4) Obtention d'une coupe riche en sphingolipides et MGDG.

Le raffinat obtenu ci-dessus en (2) est injecté en tête de colonne à un débit de 1 kg/h.

L'extraction est conduite à 250 bar et 60°C avec un solvant constitué de dioxyde de carbone injecté en pied

de colonne à un débit de 20 kg/h et d'éthanol injecté entre le premier et le deuxième étage de la colonne à un débit de 3kg/h.

Après une période d'équilibre de deux heures, l'extrait récupéré en tête de colonne est enrichi en lipides polaires les moins polaires de la classe des sphingolipides et MGDG avec la composition lipidique suivante :

Sphingolipides (céramides) : 8 %

MGDG : 82 %

Glycosphingolipides : 6 %

DGDG : 4 %

En pied de colonne, le raffinat est récupéré sous forme d'une dispersion stable de lipides polaires considérablement enrichie en lipides les plus polaires de la classe des DGDG et phospholipides dans un mélange eau/éthanol, avec la composition lipidique suivante :

Glycosphingolipides : 13%

DGDG : 59 %

Phospholipides : 28 %

5) Obtention d'une coupe riche en glycolipides (DGDG).

La dispersion raffinat ci-dessus en (3) est injectée en tête de colonne à un débit de 1 kg/h.

L'extraction est conduite à 250 bar et 60°C avec un solvant constitué de dioxyde de carbone injecté en pied de colonne à un débit de 20 kg/h et d'éthanol injecté entre le premier et le deuxième étage de la colonne à un débit de 3 kg/h.

Après une période d'équilibre de deux heures, l'extrait récupéré en tête de colonne est enrichi en lipides polaires les moins polaires de la classe des sphingolipides et MGDG avec la composition lipidique suivante :

Sphingolipides : 40 %

MGDG : 54 %

DGDG : 6 %

En pied de colonne est récupérée une dispersion de lipides polaires dans un mélange eau/éthanol avec la composition lipidique suivante :

2799984

22

Glycosphingolipides : 4 %

DGDG : 96 %

REVENDICATIONS

5 1) Procédé de fractionnement d'une matière première naturelle ou synthétique composée de plusieurs constituants et contenant au moins un composant à caractère amphiphile, caractérisé en ce que ledit fractionnement est réalisée à l'aide d'un solvant à pression supercritique à partir d'une dispersion de ladite matière première au sein d'un liquide insoluble ou très faiblement soluble dans le solvant à pression supercritique.

2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que :

15 a) on prépare une dispersion à base de ladite matière première au sein d'un liquide insoluble ou très faiblement soluble dans le solvant à pression supercritique.

b) on soumet ladite dispersion à une extraction à l'aide d'un solvant à pression supercritique,

20 c) on recueille après ladite extraction deux fractions dont l'une est enrichie en l'un au moins d'un des constituants de la matière première,

25 d) éventuellement, on répète l'extraction sur l'une au moins des fractions recueillies à l'extraction précédente un nombre de fois suffisant pour obtenir l'un des constituants de la matière première sensiblement purifié dans une fraction.

30 3) Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'après chaque extraction on recueille un raffinat et un extrait et en ce que l'on soumet le raffinat à une nouvelle extraction.

35 4) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la matière première naturelle ou synthétique composée de plusieurs constituants et contenant au moins un composant à caractère amphiphile est constituée principalement d'un mélange de lipides comme une huile extraite de céréale par exemple de

blé, de gluten de blé, d'orge, d'avoine, de millet, de riz, etc...

5) Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le fractionnement est réalisé en fonction de la polarité des constituants.

6) Procédé selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que l'on recueille après une ou plusieurs extractions un raffinat enrichi en lipides polaires appartenant à l'une au moins des classes suivantes : les sphingolipides, dont les céramides et les cérébrosides, les glycolipides, dont les monogalactosyldiglycérides et les digalactosyldiglycérides, les phospholipides et parmi ceux-ci notamment les phosphatidyl-cholines, les phosphatidyl-éthanolamines, les phospholipides acides, et leurs dérivés.

7) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la dispersion est réalisée dans de l'eau ou dans une solution aqueuse de solvants organiques solubles dans l'eau, tels les alcools et de préférence l'éthanol, les cétones et de préférence l'acétone, les esters et de préférence l'acétate d'éthyle.

8) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que pour l'une au moins des extractions, on utilise comme solvant à pression supercritique, le dioxyde de carbone pur ou en mélange avec différents co-solvants choisis parmi les hydrocarbures légers comprenant entre 2 et 8 atomes de carbone, les alcools et de préférence l'éthanol, les cétones et de préférence l'acétone, les esters et de préférence l'acétate d'éthyle, les hydrocarbures halogénés et de préférence les hydrocarbures fluorés.

9) Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 8, caractérisé en ce que pour l'une au

moins des extractions, on utilise comme solvant à pression critique du dioxyde de carbone pur ou en mélange avec un ou plusieurs des co-solvants, à une pression comprise entre 7,4 et 50 Mpa et de préférence entre 10 et 40 MPa et à une température comprise entre 0 et 80°C.

10) Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 9, caractérisé en ce que pour l'une au moins des extractions, on utilise comme solvant à pression supercritique un hydrocarbure ayant entre 2 et 5 atomes de carbone, et de préférence 3 ou 4 atomes de carbone.

11) Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 10, caractérisé en ce que pour l'une au moins des extractions, on utilise comme solvant à pression supercritique un hydrocarbure ayant entre 2 et 5 atomes de carbone, et de préférence 3 ou 4 atomes de carbone, à une pression comprise entre 4,2 et 20 MPa, et plus favorablement entre 5 et 15 MPa et à une température comprise entre 0 et 80°C.

12) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre en utilisant un système de fractionnement en discontinu par charges successives ou en continu sur colonne et dans ce dernier cas avantageusement sur une colonne fonctionnant à contre-courant.

13) Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 12, caractérisé en ce que l'on réalise plusieurs extractions successives sur une colonne fonctionnant en continu à contre-courant avec reflux d'extract de façon à ce que la fraction obtenue en tête de colonne après séparation du solvant est considérablement enrichie en lipides les moins polaires par rapport à la matière première de départ et en ce que la fraction recueillie en pied de colonne se présente sous la forme d'une dispersion dans un liquide qui est considérablement enrichie en lipides les plus polaires.

14) Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'on réalise plusieurs extractions successives sur une colonne fonctionnant en continu à contre-courant avec reflux d'extract, avec un solvant à pression supercritique constitué de dioxyde de carbone en mélange avec de l'éthanol à une concentration comprise entre 1 et 5% masse, porté à une pression comprise entre 7,4 et 50 MPa, et de préférence entre 15 et 30 MPa; à une température comprise entre 32 et 80°C, de façon à ce que le fractionnement d'une charge ne contenant plus de lipides neutres conduise à une fraction obtenue en tête de colonne après séparation du solvant, qui est très enrichie en sphingolipides, dont les céramides et les cérébrosides, par rapport à la charge.

15) Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'on réalise plusieurs extractions successives sur une colonne fonctionnant en continu à contre-courant avec reflux d'extract, avec un solvant à pression supercritique constitué de dioxyde de carbone en mélange avec de l'éthanol à une concentration comprise entre 3 et 8% masse, à une pression comprise entre 7,4 et 50 MPa, et de préférence entre 12 et 30 MPa, à une température comprise entre 32 et 80°C, de façon à ce que le fractionnement conduise à une fraction obtenue en tête de colonne après séparation du solvant, qui est très enrichie en digalactosyldiglycérides par rapport à la charge.

16) Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 12, caractérisé en ce que l'on réalise plusieurs extractions successives en discontinu dans un contacteur constitué d'un récipient sous pression éventuellement doté d'un garnissage destiné à améliorer la qualité du contact entre les deux phases du mélange à fractionner mis initialement en dispersion, avec un solvant à pression supercritique dont le pouvoir solvant va être modifié en plusieurs étapes successives de manière à

extraire successivement les différentes familles de lipides par ordre croissant de polarité.

- 5 17) Procédé selon l'une des revendications 4 à 12, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- on prépare une dispersion à base du mélange de lipide à fractionner dans de l'eau;
 - 10 - on traite l'émulsion sur une colonne fonctionnant à contre-courant avec reflux d'extract, opérée avec du dioxyde de carbone pur ou additionné d'un co-solvant non polaire à pression supercritique dans des conditions de pression et de température telles que la fraction obtenue en tête de colonne après séparation du solvant, appelée généralement extract, est considérablement enrichie en lipides neutres, tels les triglycérides et les stérols, et appauvrie en composés polaires qui sont quasiment en totalité récupérés en pied de colonne dans la fraction appelée raffinat se présentant comme une émulsion dans l'eau;
 - 20 - le raffinat est fractionné sur une colonne fonctionnant à contre-courant avec reflux d'extract, opérée avec du dioxyde de carbone, additionné d'un co-solvant polaire, à pression supercritique comme solvant dans des conditions de pression et de température telles que la fraction obtenue en tête de colonne après séparation du solvant, est considérablement enrichie en composés les moins polaires, tels les sphingolipides, dont les céramides, et les monogalactosyldiglycérides (MGDG), et appauvrie en composés les plus polaires, tels les glycosphingolipides et les digalactosyldiglycérides (DGDG) et les phospholipides, qui sont tous récupérés en pied de colonne sous forme d'une émulsion dans une solution aqueuse du co-solvant polaire utilisé;
 - 30 - le raffinat, obtenu lors de l'étape précédente, est fractionné sur une colonne fonctionnant à contre-courant avec reflux d'extract, opérée avec du dioxyde de carbone, additionné d'un co-solvant polaire, choisi avantageusement identique à celui utilisé dans l'étape précédente, à pression supercritique comme solvant dans des
 - 35

conditions de pression et de température telles que la fraction obtenue en tête de colonne après séparation du solvant, est considérablement enrichie en composés moyennement polaires, tels les digalactosyldiglycérides (DGDG), et appauvrie en composés les plus polaires, tels les phospholipides, qui sont tous récupérés en pied de colonne sous forme d'une émulsion dans une solution aqueuse du co-solvant polaire utilisé.

- on répète plusieurs fois le fractionnement du raffinat obtenu à l'étape précédente sur le même type d'équipement mais en accroissant à chaque fois la polarité du fluide solvant en faisant varier sa pression, sa température et teneur en co-solvant, de façon à séparer successivement chacune des familles de phospholipides et de leurs dérivés, parmi lesquels on peut citer : phosphatidyl-éthanolamine, phosphatidyl-choline, phospholipides acides.

18) Procédé de purification des lipide polaires à partir d'une matière naturelle ou synthétique constituée principalement d'un mélange de lipides, caractérisée en ce que l'on fractionne ladite matière par un procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 17.

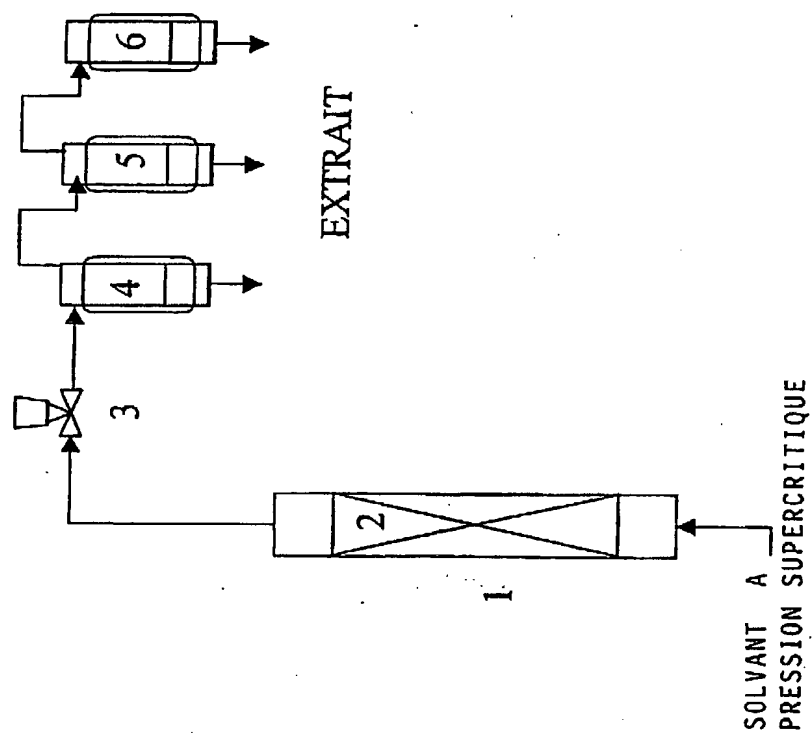


FIG. 1

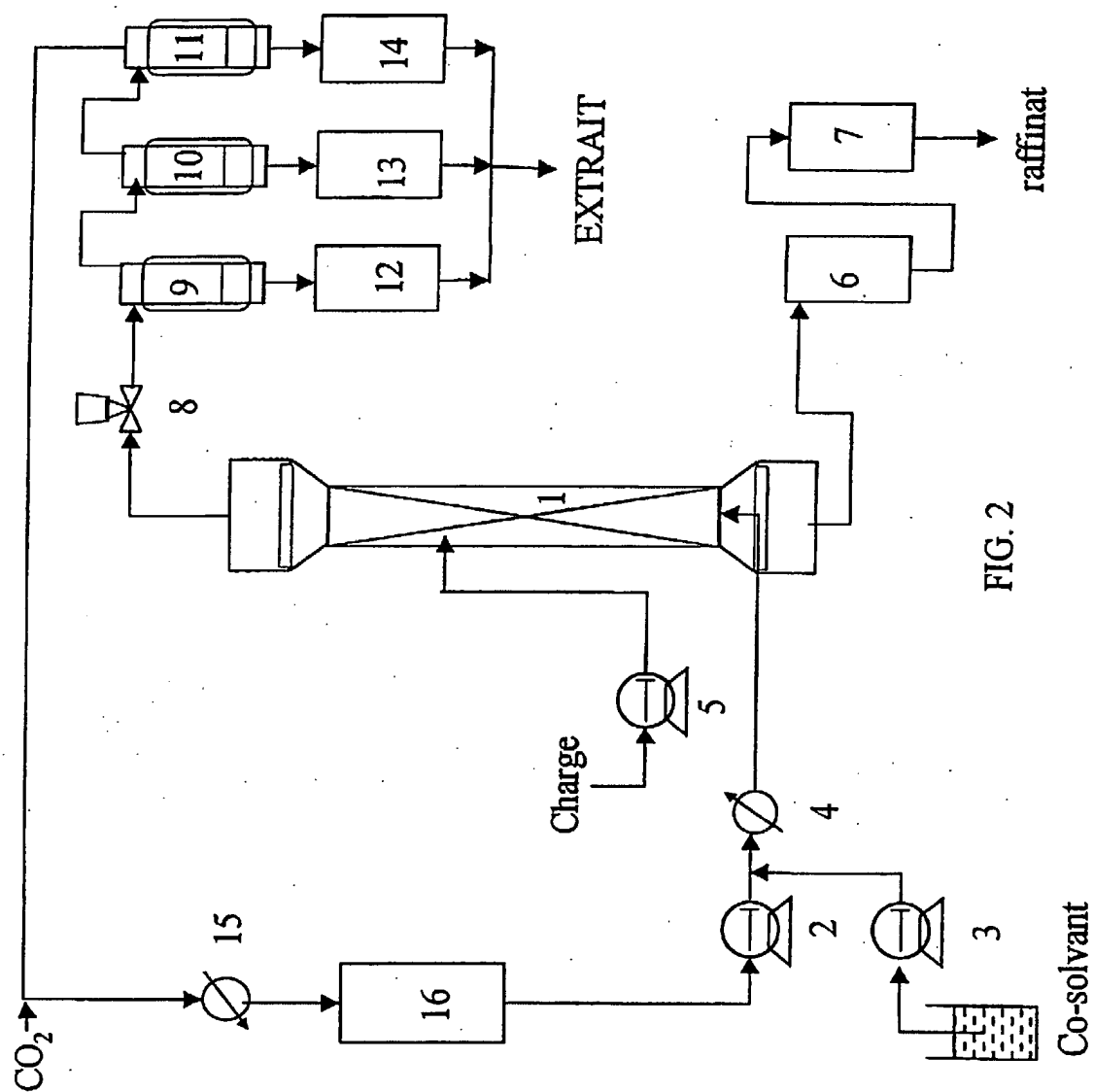


FIG. 2



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2799984

N° d'enregistrement
nationalFA 580716
FR 9913138

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 91 14377 A (PORTWALL PTY LTD) 3 octobre 1991 (1991-10-03) * revendications 1-13; figure 1 *	1, 2, 4, 7-13, 18	B01D11/02 B01D3/26
A	WO 83 03425 A (J.P.FRIEDRICH) 13 octobre 1983 (1983-10-13) * revendications 1-7 *	1	
A, D	US 5 759 549 A (R.V.K.HILTUNEN ET AL.) 2 juin 1998 (1998-06-02) * le document en entier *	1	
A	US 4 724 087 A (M.PERRUT) 9 février 1988 (1988-02-09) * revendication 1 *	1	
D	& FR 2 584 618 A 16 janvier 1987 (1987-01-16)		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			B01D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 septembre 2000		Bertram, H	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : antérie-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>			